

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-190020

(43)Date of publication of application : 23.07.1996

(51)Int.Cl.

G02B 5/32  
G03C 1/725  
G03H 1/02

(21)Application number : 07-215637

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 24.08.1995

(72)Inventor : IMAI YOSHIYUKI  
YAGI IKUTAKE  
YAMAZAKI HIRONORI  
HIDAKA YOSHIKAZU

(30)Priority

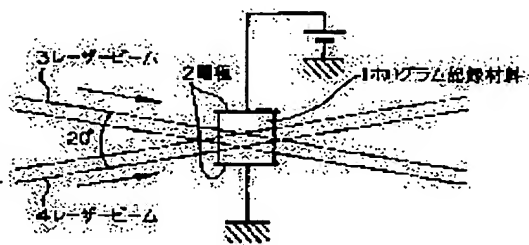
Priority number : 06277469 Priority date : 11.11.1994 Priority country : JP

## (54) HOLOGRAM RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hologram recording material comprising potassium tantalate niobate in which a hologram can be fixed by incorporating hydrogen ion into an electro-optical crystal comprising potassium niobate tantalate.

CONSTITUTION: When a single crystal is grown from a fused liquid of oxides of tantalum, niobium, potassium, and the like, the fused liquid is made to react with hydrogen gas or water vapor so as to add hydrogen ions to the single crystal of potassium tantalate niobate. Two laser beams 3, 4 making 20 degree angle from each other are made to enter a hologram recording material comprising potassium tantalate niobate containing hydrogen ions to form space charges by electrons or holes. The crystal is subjected to heat treatment to move the hydrogen ions to compensate the space charges. Then the crystal is cooled to room temp. and irradiated with homogeneous light. Since hydrogen ions hardly move at room temp., the space charges by hydrogen ions remain as a replica.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3259891  
[Date of registration] 14.12.2001  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-190020

(43)公開日 平成8年(1996)7月23日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B	5/32			
G 0 3 C	1/725			
G 0 3 H	1/02			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

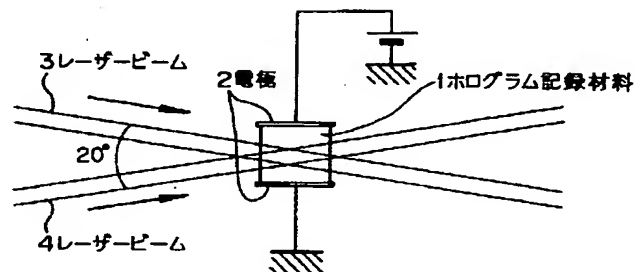
(21)出願番号	特願平7-215637	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22)出願日	平成7年(1995)8月24日	(72)発明者	今井 欽之 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平6-277469	(72)発明者	八木 生剛 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
(32)優先日	平6(1994)11月11日	(72)発明者	山崎 裕基 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 光石 俊郎 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホログラム記録材料

(57)【要約】

【目的】 ホログラムの定着操作の可能なタンタル酸ニオブ酸カリウムによるホログラム記録材料を提供することを目的とする。

【構成】 タンタル酸ニオブ酸カリウム或いは該物質の構成元素であるところのタンタル、ニオブ又はカリウムの一部を他の元素で置換した化合物の結晶において、該結晶中に水素イオンを含むホログラム記録材料である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主にタンタル酸ニオブ酸カリウムからなる電気光学結晶を用いたホログラム記録材料において、前記電気光学結晶に水素イオンを含むことを特徴とするホログラム記録材料。

【請求項2】 前記電気光学結晶は、微量の遷移金属元素を含むことを特徴とする請求項1記載のホログラム記録材料。

【請求項3】 前記電気光学結晶は、タンタル、ニオブ又はカリウムの一部を他元素で置換したことを特徴とする請求項1又は2記載のホログラム記録材料。

【請求項4】 前記電気光学結晶は、カリウムの一部を1種以上のアルカリ金属元素で置換したことを特徴とする請求項3記載のホログラム記録材料。

【請求項5】 前記電気光学結晶は、タンタル又はニオブの一部をバナジウムで置換したことを特徴とする請求項3又は4記載のホログラム記録材料。

【請求項6】 主にタンタル酸ニオブ酸カリウムからなる電気光学結晶を用いたホログラム記録材料において、チタン、マンガン、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛のうちの一つ以上の元素を微量に含むことを特徴とする請求項2記載のホログラム記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ホログラム記録材料に関する。詳しくは、光情報処理の分野におけるホログラフィー技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ある材料に光を当てると、屈折率が変化する現象をフォトリフラクティブ効果と称する。光の干渉縞を照射すると、この干渉縞の形そのままに屈折率が変調され、光照射を止めても、この屈折率変調が保存されて一種の回折格子として働く。このような効果を示す材料は、ホログラフィー技術のなかで、ホログラムの記録媒体として利用されている。

【0003】すなわち、フォトリフラクティブ効果を示す材料に、ホログラフィー技術で称するところの「物体光」と「参照光」を照射して、前記材料中に干渉縞を形成すると、干渉縞が材料の屈折率変調として記録される。記録された屈折率変調は、前記のように一種の回折格子であり、ホログラフィー技術で称するところの「ホログラム」である。前記参照光及び物体光の照射を止めた後、この参照光に相当する光（再生光と称する）を再び前記材料に照射すると、前記ホログラムによる回折現象で、前記物体光が再生される。

【0004】フォトリフラクティブ効果を示す材料としては、電気光学結晶として知られるニオブ酸リチウム、ニオブ酸ストロンチウムバリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸ニオブ酸カリウムなどの単結晶などがある。特に、タンタル酸ニオブ酸カリウム

又はこれに他の元素を添加した材料の結晶は、フォトリフラクティブ効果を示す材料のうちで、電気信号でホログラムの回折効率を制御できるものとして、現在では唯一知られる材料である。この材料は、ホログラフィーの原理を使った従来の素子（ホログラフィック素子と称する）特有の波面変換機能や波長選択機能に、電気信号による制御性を併せ持つ新しい素子を作製できる点で有望な材料である。

【0005】ホログラムの具体的な利用分野は、画像の記録や、近年注目されている位相共役光発生その他、記録された回折格子の波長選択性を利用したフィルタなどがあり、このフィルタは既に市販されている。フォトリフラクティブ効果の発現のメカニズムは、以下の(1)(2)(3)のように順を追って説明される。

【0006】(1)結晶材料中で干渉縞が形成される、(2)干渉縞の光強度分布に従って結晶中でキャリア（電子又は正孔）が光励起と移動、再結合という経過を経て再配列され、空間電荷ができる、(3)空間電荷には空間電界が伴うため電気光学効果により屈折率が変調される。但し、同じ空間電場であっても、材料によって屈折率の変調のされかたが多少異なる。空間電場の振幅が $E_{sc}$ の時、ホログラムの屈折率変調の振幅 $n_1$ は、ニオブ酸リチウム、ニオブ酸ストロンチウムバリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等の一次の電気光学効果を持つ電気光学結晶の場合、下式(1)で示す結果となる。

## 【0007】

$$n_1 = (1/2) n_0^3 r E_{sc} \quad \dots (1)$$

また、立方晶のタンタル酸ニオブ酸カリウムの場合には、下式(2)で示す結果となる。

$$n_1 = (1/2) n_0^3 g E_{sc} E \quad \dots (2)$$

尚、 $n_0$ は各電気光学結晶の屈折率、 $r$ 、 $g$ はそれぞれ1次及び2次の電気光学係数、 $E$ は外部から印加する電圧である。ホログラム効果の大きさは、この $n_1$ の大きさにより表される。これらの式から、明らかなように、立方晶のタンタル酸ニオブ酸カリウムは他の材料と異なり、ホログラムの効果の大きさが外部印加電界によって変わる。

【0008】ホログラムは、ある時定数をもって指数関数的に時間変化する。時定数 $\tau$ は、概ね誘電緩和時間として表される。

$$\tau = \epsilon / \sigma$$

尚、 $\epsilon$ は誘電率、 $\sigma$ 導電率である。図2はホログラムの空間電界 $E_{sc}$ の時間変化の例を示す。時刻 $t=0$ で光照射を始め、干渉縞を形成すると、時定数 $\tau_1$ をもって立ち上がり、やがて飽和に達する。このときの時定数 $\tau_1$ は $\sigma$ をキャリアの光励起による導電率としたものである。光導電率は光強度に比例するため、光強度によって立ち上がりの速度は異なるが、同じ光速度で比較した場合に、時定数 $\tau_1$ が短い場合を感度が良いとする。

【0009】時刻 $t_1$ で光の照射を止めると今度はゆっ

くりとした時定数 $\tau_2$ で徐々に消えて行く。この時の時定数 $\tau_2$ は $\sigma$ をキャリアの熱励起による暗導電率としたものである。時刻 $t_1$ で光の照射を止める代わりに、干渉縞のような強度分布のない、均一な光を照射すると、もよと短い時定数 $\tau_3$ で消える。これは、光励起による導電率が暗導電率よりもはるかに大きいからである。

【0010】これらの現象から、フォトリフラクティブ効果を示す電気光学結晶をホログラム記録材料として用いるうえで、一つの問題点が指摘される。即ち、ホログラムの安定性である。記録したホログラムを再生する時に照射する再生光は、通常、何の情報も持たない均一な光を用いる。従って、ホログラムの再生を行うと、ホログラムは消えて行く（再生破壊と称する）。また光を照射しないまでも、室温でしばらく放置してもキャリアの熱励起によってホログラムは消去される。ホログラムの寿命は、通常は長くて数日程度である。従ってフィルタなどの光学素子に用いるためには、何らかの方法で消去されないようにする必要がある。この操作を定着と称する。

【0011】定着法には、熱処理や電気処理などの方法がある。前者は、光を照射しない状態での前記のキャリアに比べて、高温ではより動きやすく（ $\sigma$ が大きい）、室温ではより動きにくい（ $\sigma$ が小さい）イオン、例えば、水素イオン等が結晶に含まれているときに可能である。このような結晶にホログラムが記録されている（キャリアの空間分布がある）とき、この結晶の温度を十分に上げると、キャリアが熱励起によって動いて空間分布が消えてしまう前に、より動きやすいイオンがキャリアの空間分布による空間電界を打ち消すように動く。この状態で室温に戻すと、キャリアによる電荷分布は次第になくなってゆくが、この電荷分布を補償するように形成されたイオンによる電荷分布は、イオンが動きにくいいため非常に消えにくい。また、イオンは光励起によって動きやすくなる（ $\sigma$ が大きくなる）ことはないため、光を照射しても消えない。

【0012】後者は、強誘電体の電気光学結晶の場合に可能である。強誘電体には自発分極が有るため、空間電界分布を自発分極の分布に置き換える方法である。この場合も自発分極は室温でも安定であり、光照射とは関係ないため、ホログラムの寿命は非常に長くなる。熱処理による定着を利用した例としては、ニオブ酸リチウム結晶を用いたフィルタがある。これは結晶育成中に水素イオンが取り込まれることに着目して熱処理によってホログラムの定着を行ったものである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】立方晶のタンタル酸ニオブ酸カリウム単結晶（ $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 、 $0 \leq x \leq 0.35$ の組成のものは $0^\circ\text{C}$ で立方晶）は、上記（2）式からも判るように、外部から印加する電界の大きさを変えることにより、記録されたホログラムの回折効率を

0%から100%まで変化させることのできる材料である。ホログラフィー特有の波面変換機能や波長選択機能に、電気信号による制御性を併せ持つ素子が作製できる点で有望な材料である。例えば、前記フィルタへの応用例から類推されるように、通す波長を電気信号により自由に設定することのできるフィルタを作製することができる。

【0014】フィルタなどのホログラフィック素子の材料とする場合、記録したホログラムが消去された時点で、素子としての機能がなくなってしまうため、ホログラムが消えないように定着操作を行うことが不可欠である。しかし、従来のタンタル酸ニオブ酸カリウムには、結晶中を動けるイオンが含まれていないため、熱的な定着ができなかった。また、室温で強誘電体ではないため、電気的に定着することもできなかった。本発明は、上記従来技術に鑑みて成されたものであり、ホログラムの定着操作の可能なタンタル酸ニオブ酸カリウムによるホログラム記録材料を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】斯かる目的を達成する本発明のホログラム記録材料の構成は、タンタル酸ニオブ酸カリウム或いは該物質の構成元素であるところのタンタル、ニオブ又はカリウムの一部を他の元素で置換した化合物の結晶において、該結晶中に水素イオンを含むことを特徴とする。

【0016】

【作用】タンタル酸ニオブ酸カリウムは $\text{ABO}_3$ の化学式で表されるペロブスカイト型の結晶構造を持つ酸化物の一つである。カリウムイオンがAサイトに入っており、Bサイトはタンタル又はニオブイオンが占める。結晶中では、カリウムは1価であるので、やはり結晶中で1価となるリチウムなどのアルカリ金属と置換することが可能である。本発明のホログラム記録材料は、カリウムイオンの占めるべきAサイトの一部或いは格子間位置に、やはり1価の水素イオン（陽子、プロトン）が入っていることを特徴とする。

【0017】以下に、定着操作の過程を説明する。

①ホログラム記録：参照光と、物体光を本発明の結晶に入射し、電子や正孔による空間電荷を形成する。

②水素イオンの再配列：結晶の熱処理を行い、前記空間電荷を補償するように水素イオンを移動させる。

③電子、正孔の再配列：再び室温まで冷却し、一様な光を照射して電子や正孔を結晶内全体に均一に分布させる。水素イオンは室温では殆ど動かず、この水素イオンによる空間電荷がレプリカとして残る。

上記操作により、ホログラムの寿命は飛躍的に向上する。なお、①と②の操作は同時に行っても良い。即ち、初めから温度を上げておいて、電子や正孔による空間電場を形成しつつ、水素イオンを移動させるという操作である。

【0018】上記のような材料の単結晶中に水素イオンを入れる方法は大きく分けて、次の(a)(b)のように二つ方法がある。

(a)タンタル、ニオブ、カリウムなどの酸化物からなる融液中から単結晶を育成するときに、この融液と水素ガス或いは水蒸気とを反応させる方法である。この方法は、KTN単結晶を育成する時、原料として主に $K_2CO_3$ 、 $Ta_2O_5$ 及び $Nb_2O_5$ の粉末を用いる。このうち、 $K_2CO_3$ 粉末がよく吸湿するために融解前の混合粉末に水が取り込まれる。この水、または融解してから育成中に雰囲気中から取り込まれる水から出た水素イオンが単結晶中に入り込むことがある。但し、原料中に含まれる不純物によっては全く水素イオンが入り込まないことがある。しかし、光感度を上げ、ホログラムの効果を大きくするためには、不純物をドーピングするのが良い。原料に混合しても、水素イオンが結晶中に入るのを妨げない不純物として鉄やコバルトなどが好適である。

【0019】(b)水素を含まない単結晶を育成した後に、結晶中に水素イオンを入れる方法である。単結晶に水素イオンを注入する方法には、酸性の液体中に結晶をつけておいて、この結晶中のAサイトのイオンと水素イオンを交換する方法（プロトン交換法と称する）、水蒸気や水素ガスを含むガス中で熱処理する方法、また、この二つの方法と同様であるが電気化学的に反応を促進する方法、更に加速水素イオンを注入する方法などがある。尚、真空中での熱処理により、逆に結晶中の水素イオンを抜くことを可能である。これにより、単結晶中に含まれる水素イオンの量を、適当な値に調節し、ホログラムの寿命を制御可能である。水素イオンが多過ぎると、定着したホログラムの寿命が短くなる。

【0020】本発明のホログラム記録材料は、タンタル酸ニオブ酸カリウムが水素イオンを含むことを基本とするが、前記タンタル酸ニオブ酸カリウムは、そのAサイト及びBサイトの一部を他の材料で置換したものでも良い。Aサイトはアルカリ金属、例えば、リチウム、ナトリウム、ルビジウム、フランシウムなどで、Bサイトはバナジウムなどで置換できる。

【0021】タンタル酸ニオブ酸カリウムの結晶は、組成を適当に選ぶと室温で大きな効果を持つものになるが、この結晶は割れ易いという欠点がある。カリウムの一部をリチウムで置換した材料 $K_{1-y}Li_yTa_{1-x}Nb_xO_3$ では、室温で効果が大きく、且つ、割れにくい結晶ができる。同様なことが、他の元素で置換した場合にも期待できる。

【0022】特に、リチウムはカリウムで置換できる量に限界があるのに対し、ナトリウムはより多く置換できるため有望である。また、光に対する感度を上げるため、通常は、チタン、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、鉄、銅、ロジウムなどの遷移元素を微量に添加する。

## 【0023】

【実施例】以下、本発明について、図面に示す実施例を参照して詳細に説明する。

【0024】〔実施例1〕本実施例は、単結晶ホログラム記録材料の作製例である。銅を不純物として添加したタンタル酸ニオブ酸カリウムリチウム( $K_{0.95}Li_{0.05}Ta_{0.65}Nb_{0.35}O_3$ )単結晶を、全ての面が結晶の(100)面に等価な面であるような立方体に切り出した。大きさは、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ である。この単結晶を、濃度69%の硝酸に浸し、 $98^\circ\text{C}$ に保って100日間反応させた。これにより、結晶中のリチウムは、結晶表面付近ではほぼ100%、結晶中心部で50~70%水素に置換された。結晶表面全体に蒸着法又はスパッタリング法で白金膜を堆積させ、表面からの水素イオンの蒸発を防ぎ、 $1000^\circ\text{C}$ で10分間熱処理を行って、結晶内全体に水素イオンを均一に分布させた。

【0025】〔実施例2〕本実施例は、単結晶ホログラム記録材料の作製例である。実施例1と同じ組成、大きさの単結晶を用い、この単結晶の全面に、 $200\text{ KeV}$ の加速水素イオンを打ち込んだ。これを実施例1と同様に表面を厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ の白金の膜で包み、 $1000^\circ\text{C}$ で10分間熱処理を行って、結晶内全体水素イオンを均一に分布させた。

【0026】〔実施例3〕本実施例は、単結晶ホログラム記録材料の作製例である。実施例1と同じ組成、大きさの単結晶を用い、この単結晶を、水蒸気中 $900^\circ\text{C}$ で、24時間熱処理した。これにより、結晶中の水素イオン濃度は $10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 程度になったと予想される。

【0027】〔実施例4〕本実施例は、ホログラムの定着に関する。図1にホログラム定着の模式図を示す。同図に示すように、Arイオンレーザの波長 $514.5\text{ nm}$ の発振光をビームスプリッタ(図示省略)で二つのレーザビーム3, 4に分け、これらのレーザビーム3, 4を互いに $20^\circ$ の角度を成すようにしてホログラム記録材料1に入射させ、ホログラム記録材料1内で干渉させた。ホログラム記録材料1としては、実施例3の単結晶を用いた。

【0028】約1秒間の光照射でホログラム記録を完了し、このホログラム記録材料1を $150^\circ\text{C}$ で5分間熱処理をした後、この単結晶に今度は一様なArイオンレーザ光を約1秒間照射した。このように定着の操作を完了した後、再び、図1に示すように、ホログラム記録材料1にレーザビーム3のみを照射し、ホログラム記録材料1に電極2を通じて $20\text{ V}$ の電圧を印加したところ、回折が起こり、レーザビーム4と同じ方向に進む光を観測できた。

【0029】1週間後、全く同じ条件で実験を行ったところ、回折効率の減少は全く見られなかった。また、定着済みのホログラム記録材料1に任意の方向からレーザを1時間以上照射しても、全くホログラムの劣化は見ら

れなかった。

【0030】〔実施例5〕本実施例は、単結晶ホログラム記録材料の作製例である。以下は、高純度の原料を用いて単結晶を育成した例である。静置除冷法により、KTN単結晶を育成した。原料は、純度99.99%の $K_2CO_3$ 、純度99.99%の $Ta_2O_5$ 及び純度99.99%の $Nb_2O_5$ の粉末である。これらをそれぞれ58mol%、29.4mol%、12.6mol%の比率となるように秤量して混合し、白金坩堝に入れて加熱、融解させ、原料をよく反応させた後、除冷した。これにより1cm角程度の単結晶が得られる。

【0031】図3は、FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 装置による測定で得た、この試料の赤外透過スペクトルである。横軸は波数、縦軸は透過率である。3480 $cm^{-1}$ 付近のピークが、結晶中の酸素原子の周りに水素イオン(陽子)が有ることを示す。ピークでの吸収係数は、0.67 $cm^{-1}$ であり、これより水素イオン濃度は $10^{-3}mol\%$  ( $10^{23}m^{-3}$ )程度であることが判った。

【0032】〔実施例6〕本実施例は、単結晶ホログラム記録材料の作製例である。実施例5は、不純物のドーピングを行っていないものであった。しかし、不純物を含まない場合、光に対する感度が悪い(応答が遅い)のみならず、十分に時間がたって飽和に達してもホログラムの空間電界の振幅は小さく回折効率も小さい(図2参照)。そこで、同じく静置除冷法により、鉄(Fe)、クロム(Cr)、コバルト(Co)、銅(Cu)を各1種類ずつ不純物として含むKTN単結晶の育成を行った。原料は、実施例5と全く同量の $K_2CO_3$ 、 $Ta_2O_5$ 及び $Nb_2O_5$ に加え、少量の $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ 、 $CuO$ の各粉末を1種類ずつ混合した。

【0033】育成した単結晶には、不純物による着色が見られ、特定の波長の光を吸収することが判った。Feドーブの単結晶は、ドーブ量が少ないと黄色、多い時には赤褐色であった。Crドーブの単結晶は、殆ど無色であった。Coドーブの単結晶は、一個の結晶内で成長初期の部分は黄色、成長が進むに連れて青色へと変色していった。Cuドーブの単結晶も同様に、黄色から深い緑色へと変色していた。一般に、着色して吸収が大きいほどフォトリフレクティブ効果の感度が良く、この点で、鉄、コバルト、銅が良好であった。また、育成した個々の単結晶についてFTIR装置で赤外光透過スペクトルを測定した。その結果、原料にそれぞれ0.1mol%、0.5mol%、1.0mol%の $Fe_2O_3$ を加えて育成した単結晶については、水素イオンの存在を確認できた。 $Cr_2O_3$ を加えた場合も同様である。

【0034】 $Co_3O_4$ の場合は、0.1mol%、2.5mol%をそれぞれ加えたものから単結晶を育成したが、双方とも3480 $cm^{-1}$ 付近のピークは観測できず、水素イオンの存在を示す明確な証拠は得られなかつ

た。水素イオンを検出したものについては、3480 $cm^{-1}$ の吸収ピークより、その濃度は、 $10^{-3}mol\%$  ( $10^{23}m^{-3}$ )程度と判った。色の観察、FTIR測定

の両結果より、光感度が良く且つ水素イオンを含むKTN単結晶を育成するには、鉄次いでコバルトを不純物とするのがクロムや銅を不純物とするよりも好適であることが判った。

【0035】〔実施例7〕本実施例は、単結晶ホログラム記録材料の作製例である。静置除冷法を用いた実施例5、6と異なり、TSSG法によりKTN単結晶を育成した。本実施例の単結晶ホログラム記録材料は実施例8で定着動作を確認した。原料は、純度99.99%の $K_2CO_3$ 、純度99.99%の $Ta_2O_5$ 及び純度99.99%の $Nb_2O_5$ の粉末である。これらをそれぞれ54.4mol%、16.1mol%、29.9mol%の比率となるように秤量して混合し、白金坩堝に入れて加熱、融解させ、原料をよく反応させた後、種結晶を浸けて除冷した。

【0036】得られた結晶を{100}面に平行な面で囲まれた4.96×4.20×5.64mmの大きさの直方体に切り出した。結晶全体では部分によって僅かに組成が異なるが、EPMA (Electron Probe Micro Analysis) による組成分析の結果、切り出した直方体試料の中ではほぼ組成は一定であり、KとTaとNbのモル比はほぼ52:35:13であり、室温では立方晶であった。ピークでの吸収係数は1.4 $cm^{-1}$ と、実施例5、6の単結晶よりもやや大きかった。

【0037】〔実施例8〕本実施例はホログラムの定着に関する。図4にホログラム定着の模式図を示す。本実施例は、電子等のキャリアの空間分布を生成してから温度を上げる実施例4に比較して、初めから温度を上げておく点異なる。実施例4と同様に、Arイオンレーザの波長514.5nmの発振光をビームスプリッタ(図示省略)で二つのレーザビーム3、4に分け、これらのレーザビーム3、4を互いに16°の角度を成すようにしてホログラム記録材料1に入射させ、ホログラム記録材料1内で干渉させた。ホログラム記録材料1には、高圧交流電源7と電極2を用いて振動電界を印加した。

【0038】電界の振動をホログラムの成長の速度に比べてはるかに速くすると、キャリアの空間分布に関しては、電界を全く掛けない状態と同一視することができ。更に、ホログラムの屈折率の変調振幅が非常に小さい場合、ホログラム記録材料1から出射して光ディテクタ5で検出される光強度Iは次式で示される。

$$I = I_1 (1 + \xi n_1) \quad \dots (3)$$

ここで、 $I_1$ はホログラム記録材料1に入射前の光強度、Eは外部印加電界、 $\xi$ はホログラム記録材料1の材料定数や実験の条件などによって決まる定数、 $n_1$ は前述したように空間電界 $E_{sc}$ と外部印加電界Eとに比例する。正負の符号は、電界の向きの取り方等によって決ま

る。

【0039】印加電圧が、 $E \sin \omega t$  で振動するとき、\*

$$I = I_1 \{ 1 + (1/2) \epsilon n_0^3 g E_{sc} E \sin \omega t \} \quad \dots (4)$$

ロックインアンプ6でこの振動成分を抽出すると、その出力は空間電界  $E_{sc}$  に比例する。ホログラム記録材料1としては実施例7の単結晶を用いた。この単結晶は不純物ドーピングを行っていないために、ホログラムの屈折率の変調振幅はかなり小さい。ホログラム記録材料1に印加する振動電界は振幅  $610 \text{ V/cm}$ 、周波数  $1.61 \text{ kHz}$  であった。

【0040】図5は測定したロックインアンプの出力の時間変化である。単結晶の温度は終始  $90^\circ\text{C}$  に保った。通常、フォトリフラクティブ効果では、図2に示したように、空間電界は増加して飽和する。しかし、図5では増加した後に飽和せず再び減少している。これは、光の干渉縞によって再配列したキャリアの空間分布を補償するように、ゆっくりと水素イオンが動いたためである。最終的には、水素イオンが完全にキャリアの空間分布を補償するため、見掛け上、空間分布は殆ど零となる。図6は、全く同じ実験を  $60^\circ\text{C}$  で行った結果である。空間電界の減少の速度が非常に遅くなったことが判る。水素イオンの動きが非常に緩慢になった結果である。更に、温度を下げると、水素イオンは殆ど動かなかった。

【0041】図7は、図5に見られる空間電界の立ち上がりとし下りりのそれぞれの時定数  $\chi_1$ 、 $\chi_2$  の、照射光強度依存性である。縦軸は時定数の逆数 ( $\text{s}^{-1}$ )、横軸は光強度 ( $\text{mW/cm}^2$ ) である。丸印は立ち上がりの時定数  $\chi_1$  に、四角印は下りりの時定数  $\chi_2$  にそれぞれ対応する。下りりの時定数  $\chi_1$  が光強度  $I_0$  に依存するのに対して、下りりの時定数  $\chi_2$  は全く依存しない。立ち上がりが光活性な電子等のキャリアの動きを象徴するのに対して、下りりが水素イオンの動きを象徴しており、水素イオンが光に対して感度を持たない。即ち、いくら強い光を照射しても、水素イオンを動かして分布を消去することができないことを表す。

【0042】

【発明の効果】以上、実施例に基づいて具体的に説明し

\*光ディテクタ5で検出される光強度は次式で示される。

たように、本発明では、タンタル酸ニオブ酸カリウム或いは該物質の構成元素であるところのタンタル、ニオブ又はカリウムの一部を他の元素で置換した化合物の結晶において、該結晶中に水素イオンを含むため、ホログラムの定着操作が可能となり、実用可能な電気信号制御機能を持つホログラフィック素子の提供ができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係り、ホログラム記録の模式図である。

【図2】従来技術に係わり、通常のフォトリフラクティブ効果の空間電界の時間変化の例を示すグラフである。

【図3】本発明の一実施例に係り、水素イオンを含むKTN単結晶の赤外透過スペクトルの例を示すグラフである。

【図4】本発明の一実施例に係り、ホログラムの記録、定着の模式図である。

【図5】本発明の一実施例に係り、図4の系で測定した  $90^\circ\text{C}$  における空間電界の時間変化を示すグラフである。

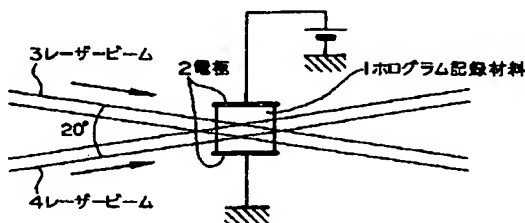
【図6】本発明の一実施例に係り、図4の系で測定した  $60^\circ\text{C}$  における空間電界の時間変化を示すグラフである。

【図7】本発明の一実施例に係り、図4の系で測定した図5の空間電界の時間変化における立ち上がりの時定数及び下りりの時定数の照射光強度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

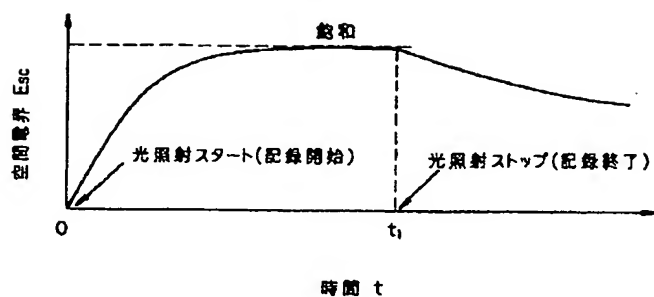
- 1 ホログラム記録材料
- 2 電極
- 3, 4 レーザビーム
- 5 光ディテクタ
- 6 ロックインアンプ
- 7 高圧交流電源

【図1】



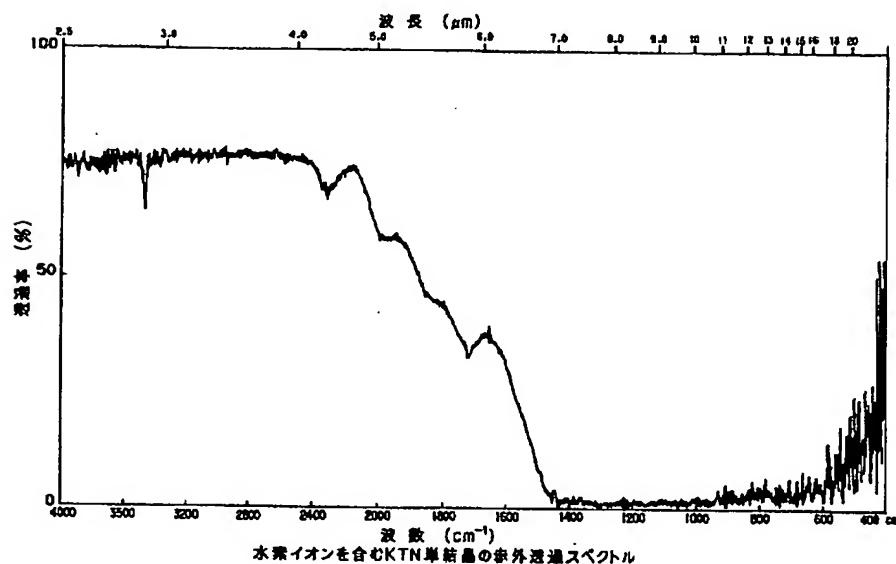


【図2】



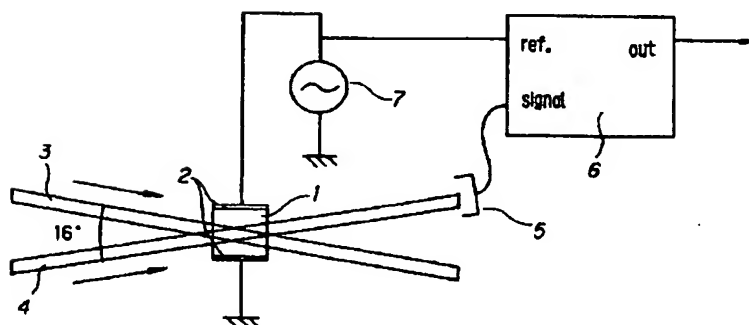
通常のフォトリフラクティブ効果の空間電界の時間変化

【図3】



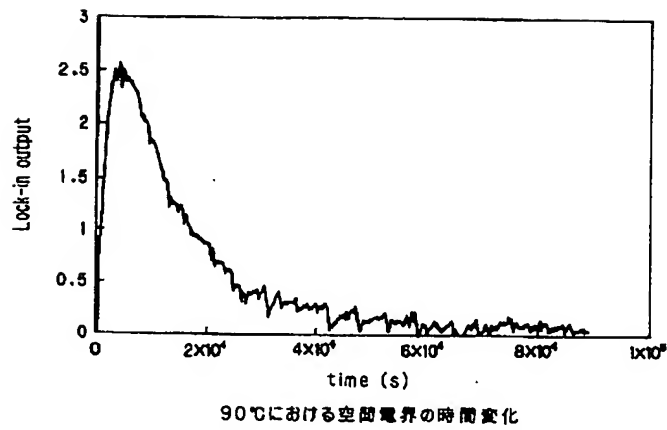
水素イオンを含むKTN単結晶の赤外透過スペクトル

【図4】

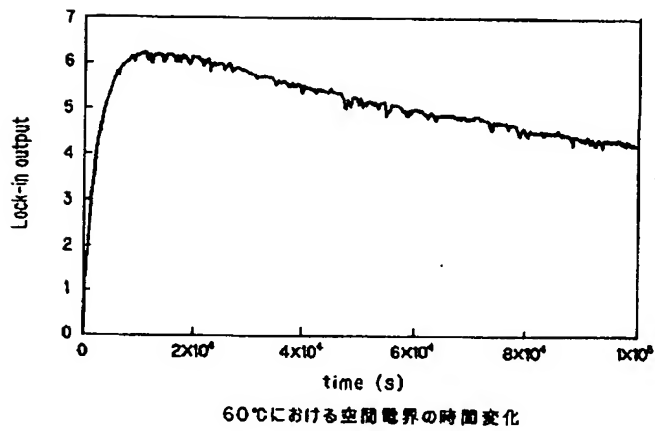


ホログラムの記録、定着の模式図

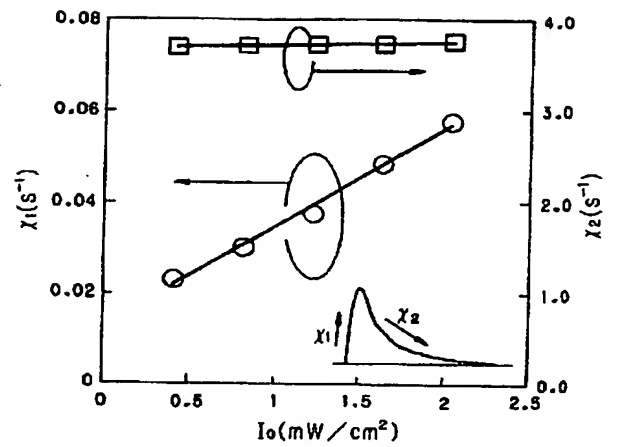
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 日▲高▼ 義和  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内